

а остаточные валентности кремния связываются радикалами алкила, арила, кислорода и т. д. (1—12).

Из соединений замещенных вышеперечисленными полярными группами не каждое является устойчивым к воздействию щелочи кислоты. Таким образом, в первую очередь, хлорфенилы, фениламинопроизводные, а также и кремний-органические соединения, замещенные группами $—CH_2OC_2H_5$, $—CH_2OH$, $CH_2 = C — COCH_3$ — и частично группой CH_3COOCH_2 — распо-



лагают тем свойством, что под ионным действием связи кремний-углерод не претерпевают существенных изменений и тем самым возможно их практическое применение (13—14). Наилучшими оказались кремний-органические соединения, замещенные фениламиногруппой на основании нижеследующего:

1. Полисилоксановые жидкости замещенные фениламинометиловой группой располагают наибольшей диэлектрической постоянной.

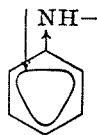
2. Прочность на разрыв силиконовых смол замещенных вышеприведенной группой является наибольшей в результате большой когезионной силы.

3. Под действием щелочи связь углерод-кремний стабильна.

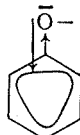
4. Под тепловым и химическим действием из этих соединений отрываются группы, которые не опасны с точки зрения коррозии, тогда как напротив хлорфенилпроизводные, в случае их распада — ввиду образования агрессивных побочных продуктов — могут вызвать коррозию.

К недостаткам соединений относящихся к данной группе следует отнести их теплостойкость, которая ниже теплостойкости хлор-фенилпроизводных и под действием кислоты слегка распадаются (17).

Поэтому с учетом вышеприведенных фактов оказалось необходимым синтезировать кремний-органические соединения замещенные полярными группами, ведущими себя подобно фениламинопроизводным. Естественно, что для этой цели нами избраны фенокси- или арокси радикалы. Строение данного радикала в большой мере сходится со строением фениламиногруппы с той разницей, что не располагает способностью связывать протоны (оба радикала обладают действием $— I$ и $+ T$).

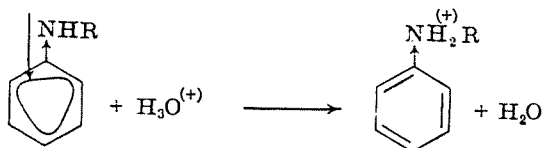


$- I$
 $+ T$



$- I$
 $+ T$

Естественно, как это известно, если в фениламиногруппу вносится протон, то действие π Т прекращается и тем самым электронная структура получается иной в кислой среде, чем в щелочной.



А это, как хорошо известно, связано с тем, что взамен орто- и параза-мещения частично возникает уже и метазамещение, а также, если данная группа занимает положение $\Phi - NH - CH_2 - Si \leftarrow$, полярность связи угле-род-кремний будет одна в щелочной и иной в кислой среде. Ввиду этого химические свойства продуктов замещенных фениламиногруппой значи-тельно изменяются в соответствии с тем, что подвергаются ли они щелочному или кислотному действиям. В противоположность этому, это в меньшей мере можно ожидать от феноксигруппы. Далее известно из органической химии то, что фениловые эфиры оказывают высокую стабильность к хими-ческим и термическим воздействиям.

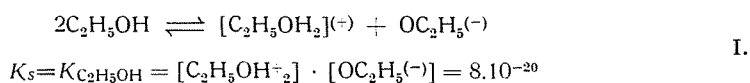
На основании вышеизложенного, как с теоретической так и с практи-ческой точек зрения оказалось очень интересным получение фенокси-крем-ний-органических соединений и физическое и химическое исследование полученных производных.

Для этого, чтобы рассмотреть вопрос при одинаковых условиях, для сравнения нами избран гексаметил-дисилоксан. Следовательно, мы полу-чили бис-(фениламинометил)-тетраметилдисилоксан по методу А. М. Вол-ковой (1), пока неизвестному в литературе, чтобы мы могли сравнить хими-ческие и физические свойства фенокси- и фениламинометилловых групп.

Кремний-органические соединения, замещенные феноксиметиловой группой, до сих пор не получены.

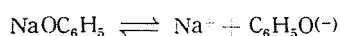
В качестве исходного соединения мы сперва выбрали бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксан. Данное соединение нами подвергалось взаимодей-ствию с фенолатом натрия в средах бензола и этилового спирта. Положи-тельная реакция получена лишь в среде этилового спирта (выход 30,5%). В бензольной среде даже в течение 32 часов исходное хлорное соединение не вступило в реакцию с фенолатом натрия при температуре кипения бен-зола. Это отчасти объясняется тем, что фенолат натрия в бензоле не раство-ряется и таким образом следует считаться с разнородной (гетерогенной) системой, при этом условия реакции подходящие. Однако, эта причина не существенная. Доказательством этого является то, что в диоксанной среде подвергали к взаимодействию фенолата натрия с бис-(иодметил)-тетраметил-

дисилоксаном. В данном случае фенолат натрия растворился, продолжительность реакции составляла 47 часов, однако реакция не была заметной. Выход может оцениваться в 3—5%, хотя бы как индуктомерный эффект иодметиловой группы выше индуктомерного эффекта хлорметиловой группы и несмотря на все это замещение не было удовлетворительным. Из данных фактов вытекает, что бензол и диоксан не являются активными растворителями потому, что их диэлектрическая постоянная мала (диоксана 2, бензола — 2,23) в сравнении с диэлектрической постоянной этилового спирта составляющей 24,2, а также вытекает и то, что степень сольвентной способности этилового спирта высок. Общеизвестно, что в случае этилового спирта автопротолитическое равновесие определяется конами $C_2H_5O^{(-)}$ и $[C_2H_5 — OH_2]^{(+)}$, которые образуются при электролитической диссоциации этилового спирта, как растворителя подобного воде.

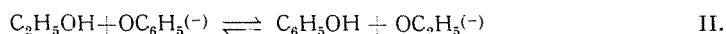


где K_s = автопротолитическая постоянная или просто произведение ионов.

Ввиду этого в среде этилового спирта фенолат натрия представляет собой хорошо диссоциирующую соль, вносящую при электролитической диссоциации в раствор ионы фенолата, которые неизбежно необходимы для протекания реакции.



Вопреки вышеизложенному этиловый спирт, как растворитель нами не применялся во избежание возможного сольволиза фенолата натрия и во избежание образования метилата натрия, могущего создать этокси-метил-кремниевую связь. Реакция-уравнение сольволиза :



Таким образом постоянная равновесия сольволиза :

$$K_{B.S} = \frac{K_s}{K_a}$$

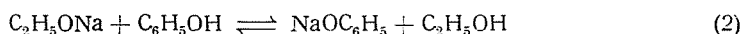
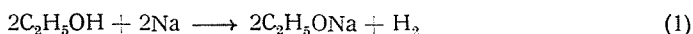
где K_a = постоянная электролитической диссоциации фенола,

$$K_s = 8.10^{-20}.$$

Согласно уравнению II. сольволиз незначителен, так как в данной среде фенолат натрия оказывает действие нейтральной соли, вносящей в раствор реактивные ионы фенолата. Ввиду этого в конечном счете фенокси-

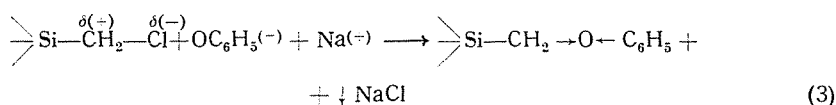
метилловые соединения могут образоваться из соответствующих хлорметило-вых кремний-органических соединений, таким образом, как например ани-зол из метилового иодида и фенолата натрия.

Реакция происходит таким образом, что готовится спиртовой раствор метилата натрия и к этому раствору добавляется спиртовой раствор фенола. При этом фенол как кислота с основанием NaOC_2H_5 образует соль в спиртовой среде.



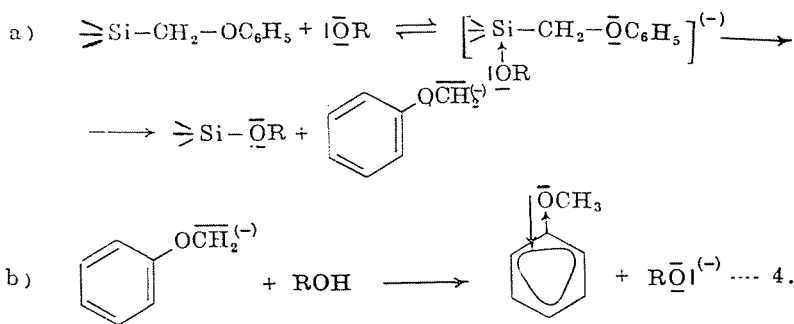
основание кислота соль растворитель

Фенолат натрия, как мы это уже упоминали, диссоциирует на ион фенолата, который вступает в реакцию с хлорметиловой группой при нуклео-фильной атаке.



Хлорид натрия осаждается, так как он в спиртовой среде не раство-рим.

Кроме главной реакции проходят и побочные реакции. Первая более заметная побочная реакция проходит при распаде связи углерод + кремний.

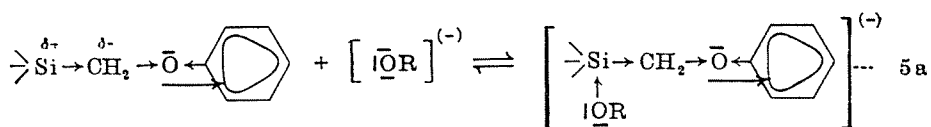


Ион алкоголята или фенолата начинает нуклеофильную атаку на атом кремния. В переходном комплексе связь углерода и кремния значительно ослабляется с кремнием и ввиду этого связь углерода с кремнием разрывается, причем образуется ион фенокси-карбония, который продолжает реагировать со спиртом, как растворителем, до получения анизол. Взамен феноксиметил-кремниевой связи образуется алкоксисвязь, так как спирт

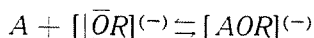
нами применялся в избытке. После 16-ти часовой реакции при температуре 80° С полученная нами смесь содержала 11,4% анизола, который образовался во время распада бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана.

Более заметным будет распад связи углерода с кремнием в том случае, если в качестве исходного вещества применили бис-(иодметил)-тетраметилдисилоксан, хотя в данном случае можно ожидать, что вследствие повышения индуктомерного эффекта лучше произойдет образование фенокси-метилового соединения. Одновременно с этим значительно повышается и вторичный распад под действием иона $J^{(-)}$ так как образовавшийся NaJ хорошо растворим в спиртовой среде не так как $NaCl$. Под каталитическим действием аниона иода, благодаря действию соли, распадается связь углерод-кремний. В данном случае на основании полученного анизола распад оценивается приблизительно в 22,2%. Естественно, что очень сильно уменьшается также и выход бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксана, поэтому этот продукт в чистом виде получить невозможно. Продукт в большой мере был загрязнен инородными производными метилполисилоксана, что сказывается также и в низкой величине показателя преломления. Фракция полученная в интервале температуры от 190 до 210° $n_D^{20} = 1,4840$, вместо 1,5038.

Влияние соли может быть доказано нижеследующим выводом: из вышеприведенного рассуждения вытекает, что распад связи углерод-кремний начинается образованием спиртового комплекса. Ввиду этого основанием расчета должна быть принята постоянная равновесия данного комплекса:



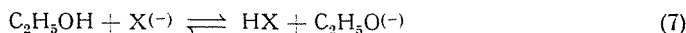
Если данный процесс обозначить простым методом, то получается:



В данном случае постоянная стабильности комплекса (K^*)

$$K^* = \frac{[\text{AOR}]}{[\text{A}] [\text{OR}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{AOR}}}{\gamma_{\text{A}} \cdot \gamma_{\text{OR}^{(-)}}} = \frac{a_{\text{AOR}^{(-)}}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{OR}^{(-)}}} \quad (6)$$

При наличии солей полученных из слабой кислоты и сильного основания в случае применения спирта реакция сольволиза протекает нижеследующим образом:



Постоянная сольволиза будет равна (8).

$$K_{B/S} = \frac{K_s}{K_a} = \frac{a_{HX} \cdot a_{C_2H_5O^{(-)}}}{a_{C_2H_5OH} \cdot a_{X^{(-)}}} \quad (8)$$

где K_s = автопротолитическая постоянная

K_a = постоянная диссоциации применяемой слабой кислоты.

Можно предполагать, что

$$a_{HX} \approx a_{C_2H_5O^{(-)}} \quad (9)$$

далее подставляя условие (9) в постоянную C_2H_5OH (8) в отношении активности иона $OC_2H_5^{(-)}$ получается нижеследующая зависимость :

$$a_{C_2H_5O^{(-)}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} \cdot a_{X^{(-)}}} \quad (10)$$

Активность AOR комплексного аниона с учетом симультанных (одновременных) равновесий получается следующей: из уравнения (6) выражается a_{AOR} , а если взамен a_{AOR} в уравнение подставить уравнение (10) получается :

$$a_{AOR^{(-)}} = K^* a_A \cdot a_{OR} = K^* \cdot a_A \cdot \sqrt{\frac{K_s}{K_a} a_x} \quad (11)$$

С учетом этого скорость реакции определяется по формуле (4) произведением активности комплекса и этилового спирта.

$$v = k^* a_{AOR} \cdot a_{C_2H_5OH} \quad (12)$$

Поставляя в выражение (12) формулу (11) получается, что

$$v = k^* K^* \sqrt{\frac{K_s}{K_a}} a_A \cdot a_x^{1/2} \cdot a_{C_2H_5OH} = k_O a_x^{1/2} a_A \cdot a_{C_2H_5OH} \quad (13)$$

$$v = k \cdot a_A \cdot a_{C_2H_5OH} \quad (13)$$

где

$$k = k_O a_x^{1/2} \quad (14)$$

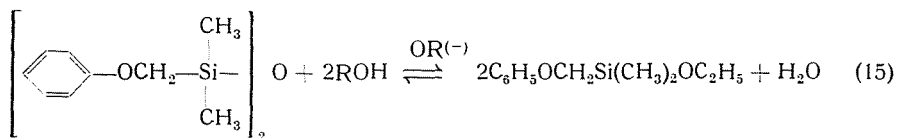
$$k_O = k^* K^* \frac{K_s}{K_a} \quad (14a)$$

Таким образом из формулы (14) видно, что с увеличением активности иона $X^{(-)}$ повышается также и постоянная величина скорости реакции.

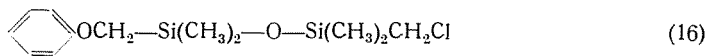
В качестве иона $X^{(-)}$ может применяться $J^{(-)} OC_6H_5^{(-)}$ и т. д., то есть хорошо растворимые в спирте анионы солей. Ион Cl^- таковым действием

не обладает, так как NaCl не растворяется. Таким образом разность, при наличии радикалов $\text{Cl}-\text{CH}_2-$ и $\text{J}-\text{CH}_2$ в присутствии фенолата натрия проявляется в том, что при наличии радикалов $\text{Cl}-\text{CH}_2$ количество фенолата натрия со временем уменьшается за счет образования NaCl. Ввиду этого постоянно уменьшается и вторичный распад, а в конце концов полностью прекращается, если ион фенолата исчезает. В противоположность этому при наличии группы $\text{J}-\text{CH}_2-$ из фенолата натрия образуется эквивалентный по весу иодистый натрий, который растворяясь не прекращает действовать и в дальнейшем на вторичный распад.

Второй побочной реакцией, проходящей при наличии дисилоксана является реакция алкоголиза (15).



Кроме этого можно получить также и монозамещенные продукты, т. е. феноксиметил-хлорметил-, тетраметил-дисилоксаны.



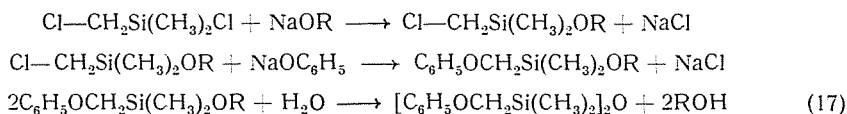
Мы старались избежать образования монозамещенных продуктов применением избыточного количества фенолата натрия (1 моль бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксан + 3 моля фенолата).

Для синтеза бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксана мы разработали и посредственный метод, к преимуществам которого следует отнести, что при данном методе синтеза не образуются алкоксисиланы.

При взаимодействии хлорметил-диметилхлороксилана с фенолатом натрия, сперва образовался хлорметил-диметил-этокси- или феноксисилан и этот продолжал дальше реагировать по вышеописанному механизму до получения феноксиметил-диметил-этокси- или феноксилана. Полученный продукт нами не был изолирован, но подвергался щелочному гидролизу в присутствии избыточного количества воды при температуре 60°C , при этом образовался требуемый продукт: выход 39.4%. При перегонке первая фракция получилась большей, чем в случае продукта полученного непосредственным путем, однако выделилось большое количество конечной фракции, при $215-250^\circ/7$ мм рт.ст.

Это доказывает, что так как этоксисоединения подвергались гидролизу, они превращались в метил-полисилоксаны, которые были отогнаны вместе с главным продуктом, что подтверждается и низким коэффициентом преломления.

Реакции-уравнения посредственного синтеза :



где $R=\text{C}_2\text{H}_5$ —или C_6H_5 —

На основании этого можно установить и то, что бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксан наиболее простым методом и с оптимальным выходом можно получить из хлорметил-диметил-хлорсилана посредственным синтезом, как это видно из данных, приведенных в таблице 1.

На основании вышеизложенных принципов мы получили также и (феноксиметил)-метил-диэтокси-силан. Хлорметил-метил-дихлорсилан вступил в реакцию со спиртом (16) причем мы получили хлорметил-метил-диэтокси-силан. Данное соединение подвергалось взаимодействию с фенолатом натрия в спиртовой среде при температуре 84°C в течение 14 часов. Выход составлял 34,6%. Обработка производилась таким образом, что из полученного спиртового раствора спирт и продукт подвергались вакуумной перегонке, а в колбе осталась соль.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ кипит при $118-122^\circ/7\text{mm}$. ($n_D^{20}=1,4725$)

24,2% полученной фракции содержало неизменное количество хлорметил-метилдиэтокси-силана. n_D^{20} данной фракции = 1,4135 (по литературным данным: 1,4122—1,4150).

Уравнение реакции :

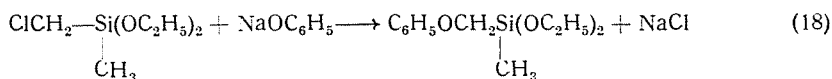


Таблица 1

Реакция NaOC_6H_5 с группами $\text{J}-\text{CH}_2-$, $\text{Cl}-\text{CH}_2-$ — в различных средах

№ эксперимента	Среда	Исходное вещество	Выход дифеноксипродукта %	Распад по полученному анизолу	Время час	Температура $^\circ\text{C}$
1	Бензол	$[\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	0	—	32	80
2	Диоксан	$[\text{J}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	3—4	значительное	47	100
3	Спирт	$[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	30,5	11,4	16	80
4	Спирт	$[\text{J}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	13,3	22,2	14	80
5	Спирт	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{ClCH}_2\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{Cl}$	39,4	8,5	8	80

Гидролический распад фенокси- и фениламино-метил-кремниевой связи в щелочной или кислотной средах

В вышеприведенной общей части мы уже заметили, что феноксиметил-кремниевая связь в спиртовой среде под каталитическим действием NaOC_2H_5 , NaOC_6H_5 , NaJ и т. д. при длительном кипячении распадается. Этот факт подтверждается и тем, что бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксан в 18,8%-ном спиртовом растворе NaOC_2H_5 разложился после трехдневного кипячения (по уравнению 4).

Продукт полученный после алкоголиза мы подвергали вакуумной перегонке при температуре $48^\circ\text{C}/15$ мм. рт.ст. Отогнанная фракция представляла собой анизол.

Оказалось желательным исследовать стабильность связи углерод-кремний, находящейся в связи феноксиметил-кремния в водной среде под действием кислоты и под действием щелочи.

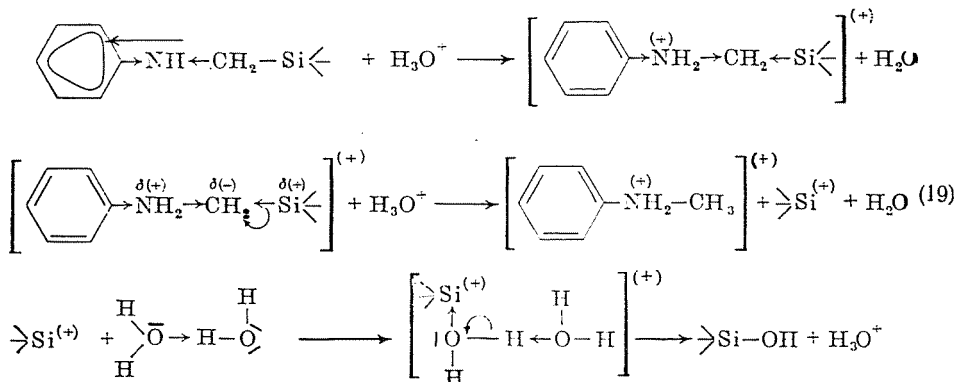
Полученный результат подтвердил, что при температуре 100°C в течение трех часов 3,5%-ая соляная кислота и 3%-ая щелочь на практике не оказывали влияния на бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксан.

После трехчасового кипячения нам не удалось обнаружить перегонкой предполагаемый и ожидаемый нами анизол. При 7 мм рт.ст. первая фракция отогналась при 195°C . Это также подтверждает отсутствие распада а также и то, что между коэффициентом преломления исходного вещества и вещества, полученного после окончания реакции не было расхождений.

Таким образом связь фенокси-метил-кремниевая при температуре 100°C в водной среде под действием слабощелочных и кислотных сред не распадается.

Фениламино-метил-кремниевая связь однако, уже при температуре 40°C под действием 0,1 н соляной кислоты в водной среде подвергается заметному распаду (17). У данного соединения распад происходит потому, что действие $+T$ прекращается, как мы это доказали в начале статьи.

В данном случае распад под действием может быть изображен ниже следующими формулами строения электронов:



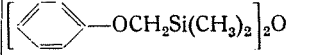
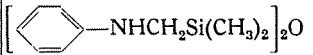
Аминосоединение сначала связывает протон, а действие $+T$ временно прекращается. Полученный комплексный катион под действием следующего протона притерпевает кислотный гидролиз, а связь углерод-кремний разрывается. В щелочной среде распад отсутствует, так как ион $\text{OH}^{(-)}$ не влияет на эффект $+T$.

Ввиду того, что фенольные эфиры являются нейтральными соединениями, они не подвергаются гидролизу ни под каталитическим действием $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$ ни $\text{OH}^{(-)}$, так как они не в состоянии прекратить эффект $+T$. Таким образом на основании уменьшенной электроотрицательности атома кислорода полярность связи углерод-кремний достаточно мала для того, чтобы не распалась при гидролизе под слабым ионным действием.

II.

Физико-химические исследования

Таблица I

№	Формула	Обозначение	d_4^{25}	$n_D^{25} \pm \pm 0,0002$	$n_F - n_C$	ν	M_{R_D} (найден)	M_{R_D} (расчтн.)
1	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$	MM	0,7198	1,3780	0,00773	48,9	48,99	48,92 ^{1*}
2		OO	1,01898	1,5027	0,01439	34,93	100,47	100,74 ^{2*}
3		NN	1,01849	1,5319	0,01855	28,67	104,82	104,983 ^{3*}

Примечания: 1* — данные измеряемые при температуре 20°C; 2* — величины вычисленные по Фогелу; 3* — величина вычисленная по Денбигу.

Для облегчения физико-химического рассуждения соединения обозначаются характерными для них буквами. Согласно этому гексаметил-дисилоксан обозначается буквами MM, бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксан буквами OO, а бис-(фениламин-метил)-тетраметилдисилоксан буквами NN. Два последних соединения, по существу, могут считаться замещенными производными гексаметилдисилоксана. Сравнением физических свойств данных трех соединений можно определить какая существенная разница имеется с физической и молекулярно структурной точек зрения, а также в определенной степени и с технической точки зрения.

Данные, приведенные в таблице I. подтверждают и то, что вещества достаточно чистые для выполнения физических исследований. Наибольшим показателем преломления и дисперсией располагают соединения NN, что свидетельствует о том, что данное соединение обладает неплотным подвижным строением электронов. Достаточно большое значение имеет и соеди-

нение ОО. Естественно, это объясняется тем, что обе соединения располагают неплотным строением электронов ароматического кольца.

Разность между двумя соединениями заключается в том, что у соединения NN $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\curvearrowright}{\text{N}}\text{—}\Phi$ электрон p находящийся азоте более подвижен, чем у соединения ОО, что подтверждается и образованием соли, где электрон p атома кислорода более связан ($\text{—CH}_2\text{—}\overset{\curvearrowright}{\text{O}}\text{—}\Phi$).

Естественно, что ввиду этого соединение NN обладает и большой дисперсией.

Таблица II

Удельные объемы продуктов при разных температурах

№ п/п	Обоз- наче- ние	0°	25°	35°	45°	55°	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^4$
1	ММ	1,2752	—	—	—	—	13,04	0,906*
2	ОО	0,96075	0,98136	0,98964	0,99794	1,00622	8,56	0,1
3	NN	0,96334	0,98184	0,98959	0,99754	1,00546	7,40	1,0

* (20)

Зависимость удельного объема от температуры мы установили дилатометрическим испытанием. Необходимые для испытания температуры обеспечивались ультратермостатом. При помощи полученных данных мы определили постоянные известного уравнения (1) обобщенные в таблице II.

$$v_t = v_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (1)$$

Определив фактор $(1 + \alpha + \beta)$ объемного изменения, приходящегося на 1° получим нижеследующие величины:

У соединения ММ: 1,001305; у соединения ОО: 1,00856; у соединения с обозначением NN: 1,000741. Сравнением данных величин можно установить, что наибольшее расширение получается у соединения ММ, а наименьшее у соединения с обозначением NN. Это связано с тем, что у соединения ММ сила сцепления когезии наименьшая, а у соединения NN — наибольшая. То же самое относится и к соединению ОО. Это объясняется, в первую очередь, присутствием ароматического кольца, и присутствием группы —NH—. Это обстоятельство полностью утверждается и данными таблицы III.

Таблица III
Данные по вязкости продуктов

№	Обозначение	10 ² пуаз				$\Delta E^*_{\text{акт}}$	$\log \eta_{\infty}$	Т. К. В.
		25°	35°	45°	55°			
1	ММ	0,4881	—	—	—	2166,0	—3,904	0,37
2	ОО	9,6076	6,7179	4,9662	3,7241	6128,9	—5,50767	0,79
3	NN	18,282	11,910	8,270	6,101	7131,5	—5,96624	0,84

Вязкость продуктов установлена при помощи модифицированного вискозиметра Оствальда, причем постоянство температуры обеспечивалось также при помощи ультратермостата. Данные, относящиеся к соединению ММ взяты из литературы (18). При помощи данных вязкости (2) на основании уравнения мы установили энергию активации вязкости вышеприведенных соединений $\Delta E^*_{\text{акт}}$ и логарифм η_{∞}

$$\log \eta = \frac{\Delta E^*_{\text{акт}}}{2,3026RT} + \log \eta_{\infty} \quad (2)$$

Температурный коэффициент вязкости (Т. К. В.) установлен по уравнению (3).

$$Т. К. В. = \frac{\eta_{37,8^{\circ}} - \eta_{98,9^{\circ}}}{\eta_{37,8^{\circ}}} \quad (3)$$

$\eta_{37,8^{\circ}}$ = вязкость в сантистоках при температуре 37,8° С

$\eta_{98,9^{\circ}}$ = вязкость в сантистоках при температуре 98,9° С

Данные приводятся в таблице III. Вязкость существенно повышается под действием фениламиногрупп и в меньшей мере под действием фенокси-групп. Из приведенных данных видно, что сила сцепления когезия может значительно повышаться замещением органосилоксанов фениламино-метил- и фенокси-метил-группами. Естественно, что это связано и с тем, что значительно повышается и изменение вязкости, вызванное температурой, что подтверждается энергией активации и величиной Т. К. В., тоже самое может быть определено и по рисунку № 2 (смотри рис. 2).

При подробном изучении уравнения (2) согласно Ейрингу (19) получается уравнение (4).

$$\eta = \frac{hN}{V_t} e^{\frac{\Delta F^*}{RT}} = \frac{hN}{V_t} e^{-\Delta S^* R} \cdot e^{\Delta E^* RT} \quad (4)$$

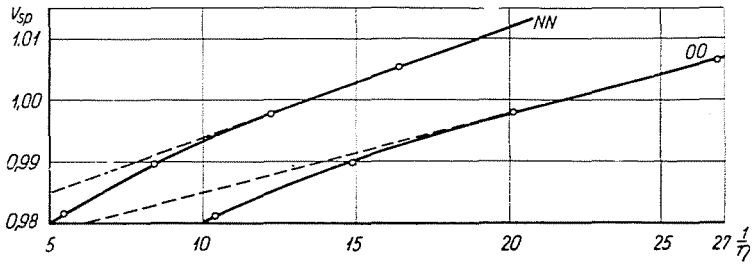


Рис. 1

т. е. мы в состоянии выразить и η_{∞}

$$\eta_{\infty} = \frac{hN}{V} e^{-\Delta S^*/R} \quad (4.a)$$

h = Постоянная Планка

N = Число Авогадро

V_t = Молекулярный объем

ΔE^* = Энергия активации вязкости

ΔS^* = Энтропия активации вязкости

ΔF^* = Свободная энергия активации вязкости

Таким образом внутреннее трение вязкой жидкости характеризуется не только энергией активации, а главным образом свободной энергией активации.

$$\Delta F^* = \Delta E^* - \Delta S^*T \quad (5)$$

Данные связанные с этим определением приводятся в таблице IV.

Таблица IV

Данные энергии активации вязкости и дипольная энергия (W) продуктов вычисляемые по уравнению Эйринга

№	Обозначение	ΔE^*	ΔS^*25°	ΔF^*25°	$W 25^\circ$
1	MM	2166	-3,74	3281	-17,72
2	OO	6128,9	+2,64	5341	-136,73
3	NN	7131,5	+4,76	5714	-288,92

Также общеизвестно эмпирическое уравнение Бачинского (6) между удельным объемом (V) и вязкостью (η).

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \quad (6)$$

или

$$V_{sp} = \frac{c}{\eta} + \omega \quad (7)$$

где c и ω постоянные цифры при наличии одного вещества. А вообще ω обозначает тот минимальный объем, до которого жидкость может сжиматься.

При изображении $V \dots \frac{1}{\eta}$ в случае одного данного вещества должна получаться прямая.

В идеальном случае это справедливо, как например у соединения с обозначением ММ постоянные Бачинского, где $c = 0,0789$ и $\omega 1,1443$ (18), однако, в системах у которых образуются неплотные межмолекулярные связи,

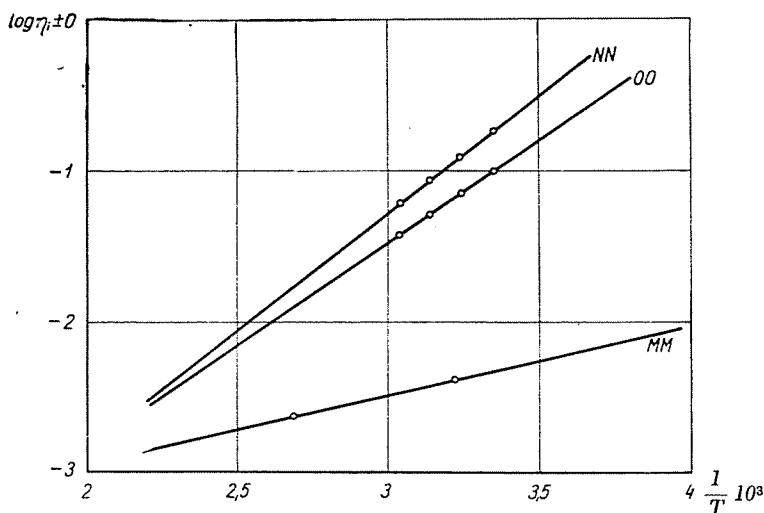


Рис. 2

зависящие от температуры, то есть которые ассоциируются, — обнаружено поведение отклоняющееся от прямой (рис. 1.). Данный факт подтверждается и рисунком 2. Ввиду этого свойства вязкости соединений OO и NN при снижении температуры отклоняются все в большей мере от идеального поведения, значит удельный объем и наряду с этим и объемная пустотность между молекулами при снижении температуры становится ниже величины, предполагаемой лишь на основании линейной экстраполяции точек соответствующих более высоким температурам. Это объясняется лишь тем, что со снижением температуры повышается ассоциация и тем самым удельный объем уменьшается в большей степени, чем в идеальном случае, когда исключительной причиной контракции может быть изменение температуры.

Подробное объяснение этого указывается в данных таблицы IV. Во-первых, по данным таблицы можно установить, что наименьшие силы сцепления когезии обнаруживаются у соединения MM, значительно увеличивается их значение у соединения OO, но особенно в случае соединения NN, как это подтверждается и величинами ΔF_{25}^* и $\Delta E_{\text{вязк.}}^*$. Величины энтропии активации и вязкости испытуемых продуктов показывают существенное дифференцирование в сравнении с вышеприведенными термическими данными. Данные энтропии активации вязкости объясняют характер природы внутренних связей когезии. Общеизвестно, что энтропия согласно статистическому понятию, является коэффициентом термодинамической вероятности (смотри уравнение 8).

$$S = k \ln W \quad (8)$$

С учетом этого ΔS^* может объяснять следующим образом:

По уравнению (4а) с повышением температуры энтропия активации гидродинамической системы все более смещается в направлении более отрицательных величин, что может объясняться и тем, что и при повышении температуры возрастает молекулярный беспорядок системы. Поэтому при гидродинамическом потоке положение активированных частиц жидкости становится более упорядоченным относительно стационарного положения, энтропия активации становится все отрицательнее.

При более подробном обсуждении опытных данных оказалось, что если частицы известной жидкости проходят в данном направлении под действием определенной силы, то энтропия активации системы воспринимает положительную или отрицательную величины, значит энтропия жидкости находящейся в активированном состоянии может возрастать или уменьшаться относительно стационарного состояния.

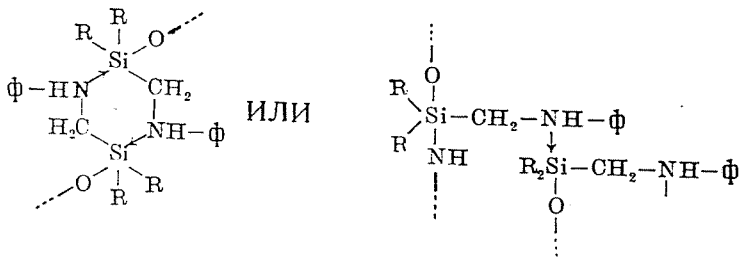
1. Если $\Delta S^* < 0$: энтропия гидродинамической системы уменьшается относительно стационарного состояния. Это обозначает, согласно уравнению (8), что термодинамическая вероятность системы при потоке будет меньше, чем она была в стационарном состоянии, а это связано с тем, что уменьшается число вибрационных, ротационных и трансляционных степеней свободы, т. е. гидродинамическая система в активированном состоянии становится более упорядоченной.

2. Если $\Delta S^* > 0$: энтропия гидродинамической системы в активированном состоянии повышается относительно стационарного положения. Это обозначает, что термодинамическая вероятность при потоке будет больше, чем в стационарном состоянии. Это связано с тем, что прекращаются связи сцепления, когезии имеющиеся между большими агрегатами молекул, в активированном состоянии молекулярный агрегат деградируется. Число вибрационных, ротационных и трансляционных степеней свободы у полу-

ченных меньших единиц [повышается, чем одновременно объясняется то, что активированный флюид, занимает неупорядоченное состояние.

Естественно, что это связано с тем, что если некоторая частица впрыгнет в любое соседнее отверстие, для того, чтобы это могло произойти, чтобы частица вырвалась из своей среды, она должна обладать большей энергией, чем в исходном состоянии. Предельная величина, необходимая для активированного состояния обеспечивается энергией активации. В дальнейшем энтропия частиц, находящихся в данном активированном состоянии вышеописанным методом может уменьшаться или повышаться.

Согласно вышеприведенным точкам зрения сила когезии между молекулами соединения ММ мала, система находится в большом беспорядке, но с другой точки зрения ведет себя как идеальная жидкость. Молекулы соединений ОО и NN сильно ассоциированы; сила когезии большая, изменением температуры в большой мере изменяется также и состояние жидкостей, особенно в случае соединения NN. У данного соединения вероятно можно предполагать структуру с водородным мостиком или же комплексную связь кремний-амин, если сравнивать заметно отклоняющиеся энтропию активации и величины дипольной энергии разных соединений ОО и NN. Эта разница заслуживает внимания и потому, что их молекулярный вес почти равен друг другу ($M_{OO} = 346,51$ и $M_{NN} = 344,60$).



Исследование диэлектрических свойств и молекулярной структуры

Мы проверили диэлектрическую постоянную продуктов при температуре 25° С и на частоте 800 герц а также и их угол потерь. Зная диэлектрическую постоянную согласно Онсагеру и Кирквуду (21) мы вычисляли дипольный момент (смотри уравнения 9., 10).

Онсагер

$$P^* = V \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_{эфф}}{\epsilon_0(\epsilon_{эфф} + 2)^2} (\epsilon_0 - \epsilon_{эфф}) \quad V = \text{молекулярный объем}$$

$\epsilon_0 =$ диэлектрическая постоянная

$$\mu_0 = P^{1/2} \cdot 0.22 \cdot 10^{-18} D \dots \dots \quad (9)$$

Кирквуд:

$$P^* = \frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{9\epsilon_0} V$$

$$P_{\text{elt}} = P^* - (P_A + P_e)$$

$$g^{1/2} \mu_0 = P_{\text{elt}}^{1/2} \cdot 0.22 \cdot 10^{-18} \cdot D \dots \quad (10)$$

Сумма электронов P_e и P_A поляризация атомов нами определена методом приближения т. е. (11).

$$R = P_A + P_e = MR_D^{25} \cdot 1,05 \quad (11)$$

Величина $\epsilon_{\text{эфф.}}$ может вычисляться из суммы $P_A + P_e$

ϵ_0 = диэлектрическая постоянная

$$\epsilon_{\text{эфф.}} = \frac{2R + V}{V - R} \quad (12)$$

V = молекулярный объем.

Обобщение диэлектрических свойств веществ приводится в таблице V.

Таблица V

Диэлектрические свойства продуктов

№ n/p	Обозначение	Диэл. пост. $\epsilon \frac{25}{800}$	Угол потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^2$	Поляризация $P_A + P_e$	Дипольный момент по Онсагеру $\mu_0 \cdot D$	Дипольный момент по Кирквуду $g^{1/2} \mu_0 \cdot D$	g
1	MM	2,179	0,03	51,43	0,649	0,909	1,96*
2	OO	3,736	0,56	105,49	1,781	2,469	1,92
3	NN	5,349	13,60	110,06	2,431	3,461	2,03

* Данные, полученные при температуре 20° С (смотри позицию 20 литературы).

Диэлектрические данные достаточно согласованы с результатами, полученными при испытании вязкости. Это видно и из таблицы V, что в диапазоне 800 гц наибольшими диэлектрической постоянной и углом потерь $\text{tg } \delta$ располагают соединения NN а так же они обладают наибольшими дипольными моментами, что объясняется присутствием радикала — NH —. Величина трех соединений приближенно равна друг другу, что указывает на одинаковую молекулярную структуру.

Целесообразно было рассматривать и тот вопрос, из каких частей энергии слагаются энергии когезии ввиду того, что данные соединения располагают большим дипольным моментом.

Общезвестно, что сила когезии равна величине внутренней температуры испарения.

$$\Delta E_p = \Delta H_p - RT_f \quad (13)$$

Однако, межмолекулярные силы когезии определяются силами притяжения и отталкивания, вернее энергиями связанными с ними.

$$\Delta E_p = \frac{A}{r_0^n} + \frac{B}{r_0^m} \quad (14)$$

где $n = 6$ (в большинстве случаев), а

$m > 6$ (9,12 и т. д.)

r_0 = равновесное расстояние между молекулами. Энергии притяжения однако, слагаются из трех частей, а именно из ориентационной (E_o), индукционной (E_i) и дисперсной (E_D) энергий. (22) В противоположность этому, дипольная или ориентационная энергия рассчитывается по формуле (15)

$$W_{25} = E_o = -151 \cdot 877 \cdot 10^{10} \frac{1}{V} \cdot \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\text{эфф}}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{эфф}} + 2}{3} \mu^2 \text{ эрг/моль} \quad (15)$$

Из данных таблицы V, видно, что они малые величины, особенно в случае гексаметил-дисилоксана. Таким образом межмолекулярная связь определяется, в первую очередь, силами дисперсии. Согласно данным таблицы IV, не только величины энтропии активации, но и дипольные энергии соединений OO и NN в значительной мере различаются друг от друга. Обе величины последних соединений приблизительно в два раза превышают те-же величины соединений OO, чем и подтверждается то предположение, что соединение NN, благодаря связи — NH — сильно ассоциировано. Поэтому дипольная связь соединений NN больше чем соединений OO.

Исследования молекулярной структуры

Кроме определения внутренней молекулярной связи важным вопросом являлось и исследование пространственной структуры индивидуальной молекулы. Для определения пространственной структуры индивидуальной молекулы возможность была обеспечена выводом Н. Эйринга [24].

$$\bar{\mu}^2 = \sum_{j=1}^m m_j^2 + 2 \sum_{j=1}^m \sum_{s>j}^{s-1} \cos \theta_k m_j m_s \quad (16)$$

где θ угол между векторами j и $j + 1$, т. е. угол связи, m_j, m_s дипольные значения одной связи.

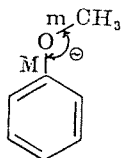
$$\text{Таким образом } m_{(\text{Si}-\text{CH}_3)} = 0,2 D \quad [21]$$

$$m_{(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})} = 1,12 D [25]$$

Зная данные величины а также и величину угла связи $\text{O} \begin{matrix} \text{Si} \\ \text{Si} \end{matrix}$, соответствующему углу 130° [26] из дипольного момента гексаметилдисилоксана ($\mu_0 = 0,649$) может быть вычислена величина $m(\text{Si}-\text{O})$.

Данная величина по выполненным мною измерениям составляет 0,97. Вероятность данной величины подтверждается также и точными и тщательными измерениями проведенными Д. Ресселом и Ш. Голладном [20] в противоположность измерениям, выполненным Х. Фрейзером [25].

Молекулярное строение феноксипроизводного оказалось более простым и ввиду этого на векторную структуру его изображаемую приближенно в плоскости можно было применять выражение (16). Дипольный момент связи $m(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ было вычислено по дипольным данным анизолы (1,20 D).



$$m = 1,12 D$$

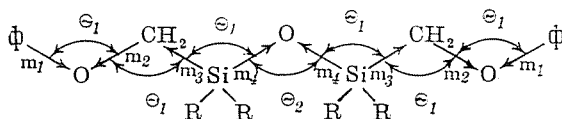
$$M = ?$$

$$\ominus = 108^\circ$$

$$\mu = 1,20 D$$

$$M = m(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}) = 0,9 D.$$

Векторная пространственная структура бис-(фенокси-метил)-тетраметилдисилоксана :



На основании выведенной формулы (16)

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^2 = & 2(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + m_4^2) + 2 \left\{ 2 \cos \theta_1 [m_1 m_2 + m_3 (m_4 - m_2) - \right. \\ & - (m_2 m_4 + m_1 m_3) \cos \theta_1 - m_1 m_4 \cos^2 \theta_1] + \cos \theta_2 [(m_4^2 + \cos \theta_1 \{ \\ & \left. \left. m_1^2 \cos^5 \theta_1 + 2 m_1 m_2 \cos^4 \theta_1, + \cos^3 \theta_1 (m_2^2 - 2 m_1 m_3) - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 \cos^2 \theta_1, (m_1 m_4 + m_2 m_3) + \cos \theta_1 (m_3^2 - 2 m_2 m_4) + 2 m_3 m_4 \right\}] \right\} \end{aligned}$$

когда

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 109^\circ 28' & m_1 &= 0,90 \text{ D} \\ \theta_2 &= 130^\circ & m_2 &= 1,12 \text{ D} \\ & & m_3 &= 0,20 \text{ D} \\ & & m_4 &= 0,97 \text{ D} \end{aligned}$$

Расчетная величина $\mu_0 = 1,871 \text{ D}$.

Найденная при опыте величина $1,781 \text{ D}$.

Разность составляет $0,09 \text{ D}$ и объясняется тем, что расчет произведен лишь методом приближения, так как не приняты во внимание дипольные величины $m(\text{Si} - \text{CH}_3)$ из-за незначительной величины, а также из-за возможности пренебрежения их результирующей. Из противоположного векторного направления группы $\text{>Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ следует, что расчетная величина должна быть меньше.

Хорошее совпадение расчетной и найденной величин доказывает, что в случае бис-феноксид-метил-тетраметил-дисилоксана имеется почти полная ротация, структура является нормальной, а не деформированной силоксанным строением, а далее и то, что на дипольную величину связи разные атомные группы не влияют или же нам это влияние не удалось подтвердить. Это одновременно подтверждает и то обстоятельство, что распад обозначенный формулой (4) в препаративной части, как это я уже отметил, не является последствием индуктивного действия связи $-\text{H}_2\text{C} - \text{Si} \leftarrow$ а последствием того, что вследствие координационной способности атома Si образуется переходный (временный) комплекс, а в данном комплексе полярность (индуктивный эффект) а также и индуктомерный эффект связи $\text{>Si} - \text{CH}_2 -$ нарастают.

Подобным строением должен располагать и бис-(феноламино)-тетраметилдисилоксан, где вследствие пространственного расположения группы $(-\text{NH}-)$ вышеприведенный расчет не может применяться.

Экспериментальная часть

1. Синтез бис-фениламино-тетраметилдисилоксана по Л. М. Волковой.

В трехгорлую колбу снабженную мешалкой со силикомастным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой, мы загрузили 390 г ($4,2 \text{ моля}$) анилина. В течение 30 минут при непрерывном перемешивании мы добавили 93 г ($0,65 \text{ моля}$) хлорметилдиметил-хлорсилана. Смесь нагревалась при температуре $120-140^\circ \text{ C}$. Смесь застывающая на холоде при данной температуре находится в жидкой фазе.

Затем мы к смеси добавили по каплям 200 мл воды и 105 мл 50% -го раствора NaOH , поддерживая температуру максимально 60° C . Гидролиз произошел. Вещество растворяли в небольшом количестве эфира. Затем промывали водой до получения нейтральной реакции. Из эфирного раствора мы отогнали эфир, а затем в вакууме при температуре 80° мы отгоняли анилин. При давлении 10 мм рт.ст. , при температуре $234-237^\circ \text{ C}$ мы получили

3,73 г, при температуре 237—250° С мы получили 45,73 г, а при температуре 250—255° С мы получили 14,70 г вещества. Полученная фракция подвергалась вновь вакуумному фракционированию при давлении 8 мм рт.ст.

- I. фракция при температуре 72—234° С $n_D^{20} = 1,5427$
 - II. фракция при температуре 234—238° С $n_D^{20} = 1,5361$ (согласно литературным данным $n_D^{20} = 1,5364$)
 - III. фракция при температуре 238—251° С $n_D^{20} = 1,5187$.
- фракция II. содержит требуемый продукт. Выход: 46%.

2. Синтез бис-феноксиметил-тетраметил-дисилоксана в бензольной среде.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой закрытой трубкой с CaCl_2 , к 750 мл безводного бензола я добавил 12,5 г (0,5 мола) гранулированного натрия. Гранулированный натрий был приготовлен таким образом, что натрий был расплавлен под толуолом. Затем смесь энергично взбалтывалась в круглодонной колбе закрытой притертой пробкой, причем под действием резкого охлаждения натрий затвердел в мелкие шарики. Из данной суспензии толуол декантировался и был заменен бензолом.

К бензольной суспензии натрия, при непрерывном перемешивании добавляли раствор 51,7 г (0,505 мола) фенола и в 100 мл бензола. При интенсивном образовании водорода натрий растворился и образовался волюминозный белый осадок фенолата натрия. Затем также при непрерывном перемешивании к суспензии было добавлено 57,8 г (0,25 мола) бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана. Нагрев не наблюдался. При нагреве в течение 32 часов при температуре кипения бензола по реакции с AgNO_3 , замещение не произошло, так как отобранные в разные промежутки времени пробы дали отрицательную реакцию на AgCl . Наконец к раствору добавлялась вода, фенолат натрия отмывался из бензольного раствора, а затем промывали до освобождения от щелочи. Бензольный раствор сушился одну ночь над CaCl_2 , после чего бензол отгонялся. Оставшееся после отгонки вещество подвергалось фракционированию под вакуумом 12 мм рт.ст.

- I. фракция в пределах от 60 до 80° С — 2 г
- II. фракция в пределах от 80 до 82° С — 46,5 г, $n_D^{20} = 1,4390$ (по литературным данным: 1,4398).
- III. фракция в пределах от 82 до 100° С — 0,5 г.

Наконец осталась лишь незначительная часть смолообразного вещества. Вторая фракция (46,5 г) согласно показателю преломления неизменно являлась бис-(хлорметил)-тетраметил-дисилоксан.

3. Синтез бис-(фенокси)-метил-тетраметил-дисилоксана в диоксанной среде.

В оборудовании, полностью подобном вышеописанному к 150 мл диоксана добавлялась суспензия, содержащая 6,25 г (0,25 мола) натрия. Данная суспензия приготовлена подобно вышеописанному. К вышеприведенной диоксанной суспензии добавлен раствор, состоящий из 25,85 г (0,2525 мола) фенола и 50 мл диоксана. Натрий при образовании водорода полностью растворился. В интересах обеспечения полного растворения подогрев продолжали пока это не произошло. К полученному таким образом диоксанному раствору фенолата натрия добавлено 51,50 г (0,125 мола) бис-(подметил)-тетраметил-дисилоксана. В течение 47 часов реакция проходила при температуре около 100° С. Реакция по иодиду серебра длительное время была отрицательной, и только лишь позже стала положительной. По окончании реакции диоксан отгонялся. Оставшаяся диоксанная суспензия растворилась эфиром. К суспензии добавлялась вода. Ввиду интенсивного нагрева требовалось охлаждения. Затем эфирная фаза промывалась до освобождения от щелочи. Эфирная фаза подвергалась сушке над CaCl_2 . Вещество, оставшееся после отгонки эфира подвергалось фракционированию под вакуумом 12 мм рт.ст.

- I. фракция при температуре 128—134° С 30 г n_D^{20}
1,5195 лит (1,52—1,519)
- II. фракция при температуре 134—165° С 4 г 1,5060
- III. фракция при температуре 165—190° С 5 г 1,4970
- IV. фракция при температуре 190—204° С 3 г 1,4860

I. фракция получена наибольшей и содержала непрореагированный бис-(идметил)-тетраметил-дисилоксан. Продуктом должна была быть IV фракция, но она обладает чрезвычайно низким коэффициентом преломления. Ввиду этого и здесь образовалось незначительное количество вещества, которое значительно загрязнено полиметилсилоксанами. Выход: 3—5%.

4. Синтез бис-(фенокси-метил)-тетраметилдисилоксана в среде этилового спирта

В вышеописанном оборудовании растворялось 4,6 г (0,2 мола) натрия в 75 мл этилового спирта. К полученному таким образом этилату спирта было добавлено 18,8 г (0,2 мола) фенола растворенного в 15 мл спирта и 5 мл спирта, пошедшего на споласкивание. Раствор интенсивно нагревался, а после охлаждения к нему было добавлено 23,1 г (0,1 мола) бис-(хлорметил)-тетраметил-дисилоксана. На холоду осадок не выделялся, но при нагревании немедленно выделился NaCl. Смесь нагревалась в течение 12-ти часов при температуре 80° С, а после нагрева NaCl отфильтровалась. Количество NaCl составляло 7,66 г и в соответствии с этим конверсия составляла 65,5%. К спиртовому раствору добавлялся эфир, а после разбавления избыточным количеством воды удалялся непрореагировавший фенолат натрия. Эфирная фаза промывалась от щелочи. Эфир сушился над CaCl₂, затем производилась отгонка эфира. Оставшийся продукт подвергался фракционированию под вакуумом (10 мм рт.ст.)

		n_D^{20}	
I. фракция при температуре	30—94°	1,4700	10,7 г
II. фракция при температуре	94—134°	1,4740	6,2 г
III. фракция при температуре	134—193°	1,4730	8 г
IV. фракция при температуре	193—202°	1,4970	4 г

Выход по IV. фракции — которая не является чистым веществом — составлял 11,5%.

Найденная величина: C% 58,31; 58,41; H% 8,54, 8,42; Si% 17,12; 17,57.
C₁₈H₂₈Si₂O₂ Расчетная величина: C% 62,6; H% 7,5, Si% 16,2.

5. Синтез бис-(фенокси-метил)-тетраметилдисилоксана в этилово-спиртовой среде при избыточном количестве фенолата натрия

В известном аппарате растворялось 16,1 г (0,7 моля) натрия в 230 мл этилового спирта. К полученному раствору был добавлен раствор 70,5 г (0,75 мола) фенола в 30 мл спирта. Затем к раствору согласно вышеописанному добавлено 57,8 г (0,25 мола) бис-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана. Под действием нагрева реакция началась, и смесь в течение 16 часов выдерживалась при температуре 80° С. Затем смесь растворялась эфиром, а фенолат и спирт отмывались водой. Согласно полученному NaCl вес которого составлял 23,74 г, выход был 81,5%.

Эфирный раствор сушился над CaCl₂, затем эфир отгонялся а смесь подвергалась фракционированию под вакуумом 10 мм рт.ст.

Результаты фракционирования приводятся в нижеследующем:

			n_D^{20}	
I. фракция при темп.	55—60°	7,65 г	1,5190	11,4%
II. фракция « «	64—115°	8,21 г	—	} 17,6%
III. фракция « «	115—118°	2,10 г	1,4830	
IV. фракция « «	118—122°	9,72 г	1,4832	
V. фракция « «	122—155°	5,72 г	1,4745	} 8,85%
VI. фракция « «	155—157°	1,95 г	1,4700	
VII. фракция « «	157—160°	3,98 г	1,4700	} 39,00%
VIII. фракция « «	160—191°	4,45 г	1,4850	
IX. фракция « «	191—205°	26,16 г	1,5005	39,00%

Выход: 30,5%.

При повторном фракционировании IX. фракции температура кипения вещества при 7 мм рт.ст. составляла 194—197° С, с показателем преломления $n_D^{20} = 1,5038$.

1. Фракция главным образом содержала анизол. Содержание Si данной фракции определено в 4,41%, что подтверждает загрязнение продукта веществом $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)_2$, температура кипения которого составляет $161,0^\circ C$.

Ввиду этого данная фракция подвергалась кипячению с муравьиной кислотой в колбе с обратным холодильником для гидролиза α, ω -диэтоксиполиметил-силоксанов. Полученная смесь поглощалась эфиром, промывалась водой и сушилась. При перегонке при атмосферном давлении большинство — главная масса — вещества перегонялась при температуре $151-155^\circ C$ с показателем преломления 1,5170 при температуре $20^\circ C$ (по литературным данным 1,51791).

III. и IV. фракции содержат главным образом фенокси-метилдиметилсиланы, однако, получение этих веществ в чистом состоянии не удалось, так как они были загрязнены этоксиполисилоксанами.

Найденная величина: $C_6H_5OCH_2(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$:

C% 57,26; 57,07; H% 8,45; 8,39, Si% 16,63; 16,44

Расчетная величина: $C_{11}H_{18}SiO_2$: C% 62,86, H% 8,57, Si% 13,13.

VI. и VII. фракции содержали фенокси-метил-хлорметил-тетраметилдисилоксаны, которые не удалось отделить друг от друга, так как образующиеся во время обработки α, ω -диэтоксиполиметил-силоксаны также загрязняли данные фракции.

$C_{12}H_{21}Si_2O_2Cl$

Найденная величина: H% 8,41; 8,21; C% 51,03; 51,07

Cl% 4,69; 4,45

Si% 19,58, 19,38

Расчетная величина: H% 7,28; C% 49,92, Cl% 12,31

Si% 19,41

Продуктом повторного фракционирования IX. фракции является бис-(фенокси-метил)-тетраметилдисилоксан.

$C_{18}H_{28}Si_2O_3$

Найденная величина: C% 59,36; 59,45, H% 7,62; 7,74;

Si% 17,86, 18,57

Расчетная величина: C% 62,43; H% 7,51,

Si% 16,18

6. Получение бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксана из $ClCH_2-Si(CH_3)_2Cl$ в среде этилового спирта

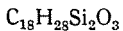
В известном аппарате растворялось 27,6 г (1,2 моля) натрия в 300 мл этилового спирта. К этилату натрия добавлен раствор состоящий из 112,8 г (1,2 моля) фенола в 50 мл спирта и 20 мл спирта, пошедшего на споласкивание. К чистому раствору фенолата натрия в течение 20 минут медленно по каплям было добавлено 71,5 г (0,5 моля) хлорметилдиметилхлорсилана. Сразу же выпал осадок NaCl. Затем смесь выдерживалась в течение трех часов при температуре $80^\circ C$.

Полученный продукт подвергался гидролизу, при помощи водного раствора состоящего из 22 г (0,7 моля) NaOH и 200 мл воды, в течение шести часов при температуре $60^\circ C$. Затем продукт экстрагировали эфиром, промывали водой до удаления щелочи, а эфирный раствор сушили над Na_2SO_4 . Эфир отгонялся, а оставшееся вещество подвергалось фракционированию под вакуумом 7 мм рт.ст.

I. Фракция	...	5.50 г	1,5080	40—56° C	8,5%
II. Фракция	6.50 г	—	52—115° C	10,0%
III. Фракция	10.— г	1,4805	115—188° C	15,4%
IV. Фракция	2.0 г	1,4845	188—191° C	3,1%
V. Фракция	34.0 г	1,5000	191—210° C	52,5%
VI. Фракция	6.75 г	1,4725	210—250° C	10,5%

Выход по V. фракции: 39,4%

При повторном фракционировании V. фракции чистый продукт получен при $194-197^\circ C/7$ мм рт.ст. $n_D^{20} = 1,5038$.



Найденная величина: С% 61,9; 62,12; Н% 7,61, 7,60

Si% 16,5, 16,1

Расчетная величина: С% 62,43, Н% 7,51

Si% 17,18

Как видно, образовались полиметилсилоксаны, а при гидролизе при предыдущей реакции свыше температуры 210° С дистиллат не получан. В данном случае конечная фракция получена. Показатель преломления конечной фракции также ниже чем показатель преломления главного продукта.

I. фракция подвергалась гидролизу с муравьиной кислоты. Продукт полученный при повторном фракционировании согласно рецептуре № 5 представлял собой анизол $n_D^{20} = 1,5172$.

7. Получение бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксана из дийодметилтетраметил-дисилоксана в спиртовой среде

В вышеописанном аппарате растворялось 9,20 г (0,4 моля) натрия в 150 мл спирта. К этилату натрия добавлялся раствор 37,60 г (0,4 моля) фенола и 20 мл спирта. К полученному спиртовому раствору фенолата натрия добавлялось 53,46 г (0,13 моля) бис-(иодметил)-тетраметил-дисилоксана и раствор подвергался кипячению в течение 14 часов. Затем вещество растворялось в эфире. После тщательной промывки водой и отгонки эфира вещество подвергалось фракционированию под вакуумом 12 мм рт.ст.

	Температура кипения	n_D^{20}	К-во	%
I. фракция	40—57	1,5070	9,40	22,2
II. фракция	57—67	1,5095	9,00	21,0
III. фракция	90—181	1,4705	9,50	22,2
IV. фракция	181—216	1,4840	11,90	27,8
V. фракция	216—235	1,4770	3,05	7,1

IV. фракция подвергалась повторному фракционированию, причем получено 6 г чистого вещества, что соответствует выходу 13,3% (теоретическое количество: 45,9 г%)

8. Получение феноксиметил-метил-диэтокси-силана в спиртовой среде

а Получение хлорметил-метил-диэтоксилана (16)

163,5 г $SiCl_2(CH_3)_2$ поставили реагировать с 95 г этилового спирта при нагревании в течение около 16 часов. В интервале температуры 162—164° С началось кипение, а количество полученного продукта составляло 117 г. Выход: 64,5%.

β Синтез феноксиметил-метил-диэтоксилана

В уже описанном аппарате в 150 мл этилового спирта растворялось 16,10 г (0,7 моля) натрия. Затем было добавлено 117 г (0,645 моля) фенола растворенного в 25 мл спирта. Наконец добавили 117 г (0,645 моля) хлорметил-метил-диэтоксилана. Реакция протекала в течение 14 часов при температуре 84° С. Выделившийся NaCl отфильтровался и получили 26,5 г соли, на основании этого, выход составляет 70%.

Затем плавная масса спирта отгонялась при атмосферном давлении, после чего полученный продукт перегонялся под вакуумом при температуре 30—180° С.

В колбе остались слегка обугленный волюминозный фенолат натрия и хлористый натрий (NaCl).

Полученная жидкость подвергалась фракционированию под вакуумом 7 мм рт.ст.

I. фракция	60—63° С	1,4135	20,82 г	24,2% (Лит. 1,4122— —1,4153)
II. фракция	63—114° С	1,4265	7,40 г	8,6%
III. фракция	114—120° С	1,4685	27,46 г	59,4
IV. фракция	120—126° С	1,4750	24,06 г	
V. фракция	126° С	—	6,50 г	7,5%

III. и IV. фракции подвергались повторному фракционированию под вакуумом 7 мм рт.ст.

		n_D^{20}
I. при температуре	112—118° С	1,4582
II. « «	118—122° С	1,4725
III. « «	122—135° С	1,4810

Выход: 34,6%

Анализ II. фракции:

Найденная величина: С% 58,78, 58,52, Н% 8,24, 8,43, 8,60
Si% 12,00, 11,53, ..11,37

Расчетная величина: С% 63,72, Н% 8,85, Si% 12,39

9. Распад (бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксана

а) в кислотной среде:

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой загружалось 50 мл 3,5%-го водного раствора соляной кислоты и 4,24 г фенокисоединения [$n_D^{20} = 1,4997$] и данный раствор подвергался при температуре 100° С в течение 3 часов интенсивному перемешиванию. Затем смесь быстро охлаждалась и растворялась эфиром. Полученный эфирный раствор промывался водой до удаления кислоты и сушился над Na_2SO_4 .

После отгонки эфира оставшаяся часть перегонялась под вакуумом (10 мм рт. ст.). При температуре около 50° С вещество не отгонялось, а температура резко поднялась до 195° С. Показатель преломления отогнанной незначительной по количеству фракции и оставшейся части соответствует показателю преломления исходного вещества.

I. Отогнанная фракция $n_D^{20} = 1,5000$, температура кипения 195—197°

II. Остаток $n_D^{20} = 1,4995$

Исходное вещество $n_D^{20} = 1,4997$

Согласно этому анизол не образовался и таким образом гидролиз не произошел

б) в щелочной среде:

В вышеописанном оборудовании 50 мл 3%-ой щелочи и 8,05 г вещества нагревалось, в течение трех часов при интенсивном перемешивании при температуре 100° С. Образовалась очень хорошая эмульсия. Затем вещество растворялось эфиром, щелочь удалялась промывкой водой, а эфирный раствор сушился над Na_2SO_4 .

Оставшееся после отгонки эфира вещество подвергалось фракционированию под вакуумом 10 мм рт.ст. При температуре 50° С фракция анизолы не получена, а дистилляция началась лишь при температуре 196° С.

	n_D^{20}
I. фракция между 196—197° С	1,5035
II. фракция	1,4992
Исходное вещество	1,4997
Гидролиз здесь также отсутствовал.	

γ) Распад под действием этилата натрия

В 60 мл 18%-ого спиртового раствора этилата натрия кипятилась 9 г бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксана в течение 24 часов в колбе с обратным холодильником. Затем вещество растворялось эфиром, промывалось водой и сушилось над CaCl_2 . Полученное вещество подвергалось фракционированию; под вакуумом 15 мм рт.ст. При температуре 48° С отгонялось 3 г вещества ($n_D^{20} = 1,5018$). Остаток составлял 2,25 г доказателем преломления $n_D^{20} = 1,4160$.

По окончании своей работы я выражаю благодарность господину профессору лауреату Сталинской премии К. А. Андрианову и моему другу, кандидату химических наук А. А. Жданову, которые во время моего пребывания в СССР помогли мне многими советами и своим вниманием оценили мою работу, а также и исследователям Л. И. Макаровой и Л. М. Волковой которые своими практическими указаниями всегда оказывали мне помощь. Не в последнюю очередь выражаю благодарность лауреату премии Кошута профессору доктору Янош Прост, который мне оказал помощь своими теоретическими советами при обработке моих физических измерений.

Обобщение

1. Я изучал замещение галогена находящегося в X [-галогидметиловой] связи с фенолатом натрия. Мною установлено, что реакция оптимально может осуществляться в среде абсолютного этилового спирта. В бензольной, диоксанной среде феноксиметил-продукт образуется лишь в незначительном количестве. Мною получены бис-(феноксиметил)-тетраметилдисилоксан и феноксиметил-метил-диэтоксисилан.

2. Феноксиметилкремниевая связь под действием слабой кислоты и щелочи при температуре около 100° С стабильна, но под действием 18,8%-го этилата натрия полностью распадается и образуется анизол.

3. Я определил физические данные гексаметил-дисилоксана, бис-(фениламино)-тетраметил-дисилоксана и бис-(феноксиметил)-тетраметил-дисилоксана. Результаты исследований вязкости и диэлектрических свойств показывают, что наибольшая связь сцепления имеется между молекулами фениламинопродукта.

4. На основании вязкости а также диэлектрических свойств феноксиметил-продукт обладает лучшими техническими свойствами чем фениламино-продукт.

5. Молекулярная структура продуктов, обозначенных буквами MM, OO и NN характеризуется тем, что они позволяют высокую возможность ротации вокруг осей связи, а полярность связи Si-O всех трех соединений приблизительно одинакова.

Литература

1. К. А. Андрианов и М. А. Голубенко. Д. А. Н. 104 725 (1955).
2. R. H. KREVELL—J. R. ELLIST: Journ. Am. Chem. Soc. 67 1810 (1945).
3. К. А. Андрианов и др. Д. А. Н. 98 № 2 (1954).
4. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова: Д. А. Н. 98 № 1 (1954).
5. К. А. Андрианов и Л. М. Макарова: Изв. А. Н. № 6 (702) (1956).
6. К. А. Андрианов и В. А. Одинец: Изв. А. Н. № 6 457 (1956).
7. К. А. Андрианов и А. М. Макарова: Изв. А. Н. № 5 570 (1957).
8. К. А. Андрианов и В. Л. Одинец: Изв. А. Н. № 6 685 (1957).

9. К. А. Андрианов и др. Изв. А. Н. № 4 460 (1957).
10. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова : Изв. А. Н. (1958) № 8 941.
11. К. А. Андрианов и Л. И. Макарова : Изв. А. Н. 1958.
12. К. А. Андрианов и др. Д. А. Н. 94 873 (1954).
13. К. А. Андрианов и др. П. Всесоюзная конференция по химии и практическому применению кремний-органических соединений.
14. К. А. Андрианов и др.
15. М. Г. Воронков : Изв. А. Н. (1957) 882, 224.
16. К. А. Андрианов и Л. И. Макарова : Изв. А. Н. (1956) № 6 704.
17. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова : Изв. А. Н. (1957) № 5 577.
18. CHARLES B. HURD : Journ. Am. Chem. Soc. 68 364 (1946).
19. W. KAUFMANN és H. EYRING : Journ. Am. Chem. Soc. 62 3113 (1940).
20. RUSSEL S. HOLLAND és CH. P. SMITH : Journ. Am. Chem. Soc. 77 268 (1955).
21. AUBREY P. ALTSHULLER, LOUIS ROSENBLUM : Journ. Am. Chem. Soc. 77 272 (1955).
22. BRIEGLIEB и др. : Zwischenmolekulare Kräfte (1949).
23. C. I. F. BÖTTCHER : Theory of Dielectric Polarisation (1952), 153.
24. H. EYRING : Phys. Rev. 39 (1932).
25. HENRY FREIER и др. : Journ. Am. Chem. Soc. 75 2825 (1953).
26. K. YAMASAKI и др. : Journ. Chem. Phys. 18 (1950) 1414.

Й. Надь, Будапешт, XI., Геллерт тер 4, Венгрия.